

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-15778

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/42	M	8017-4G		
		23/44		
C 01 B 3/32	M	8017-4G		
C 07 C 31/04	A	9041-4G		
		6958-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-168005	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月9日	(72)発明者	森賀 卓也 広島市西区銀音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(72)発明者	今井 哲也 広島市西区銀音新町四丁目6番22号 三菱 重工業株式会社広島研究所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 メタノール改質用触媒

(57)【要約】

【目的】 メタノール改質触媒に関する。

【構成】 少なくとも10μmのアルミニウムの表面層を有する金属又は合金材料の表面に、陽極酸化法により多孔質アルミナ皮膜を形成させ、次いで焼成処理を施した後、該多孔質アルミナ皮膜上に白金及び/又はパラジウムを熱水処理により担持させてなるメタノール改質触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムの表面層を有する金属又は合金材料の表面上に、陽極酸化法により多孔質アルミナ皮膜を形成させ、次いで焼成処理を施した後、該多孔質アルミナ皮膜上に、白金及び/又はパラジウムを熱水処理により担持させてなることを特徴とするメタノール改質用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメタノール改質用触媒に関する、さらに詳しくはメタノール又はメタノールと水の混合物を水素含有ガスに改質する触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のメタノールを改質する触媒としてはアルミナなどの担体に白金などの白金属元素又は銅、ニッケル、クロム、亜鉛などの半金属元素及びその酸化物などを担持した触媒が提案されている。又、上述した金属担持法による触媒とは別に沈殿法による調製法があり、この方法で調製される触媒の代表例としては、亜鉛、クロムさらには銅を含有してなるメタノールの改質触媒がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、エンジン、ガスタービンなどの排ガスの顯熱を熱源として利用し、メタノール又はメタノールと水の混合物を原料として分解又は水蒸気改質反応を行わせる場合、排ガス温度は周知のことく 200°C から 700°C 程度まで変化するため、幅広い温度範囲にわたって内燃機関に搭載できる程度の少量の触媒で改質でき、かつ例えば上記の 700°C 程度の高温下におかれていても、改質性能を劣化しない改質方法並びに安定した触媒が必要である。

【0004】従来のメタノールを改質する触媒は、先に述べた金属担持法や沈殿法によって調製される触媒が提案されているが、これらの触媒は低温活性に乏しく、熱的劣化を起こしやすいなど現在のところ多くの問題点を残している。

【0005】また反応器としてはシェル・アンド・チューブ型の熱交換器型式となっており、チューブ内に触媒を充填し、原料のメタノール蒸気又はメタノールと水の混合蒸気は触媒との接触反応により水素含有ガスに改質される。この改質反応は大きな吸熱反応であり、必要な反応熱はシェル側の熱媒から供給されるが、伝熱速度があまり大きくないため、触媒層内の温度が反応熱により低くなり、反応速度を大きくすることが難しいという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムの表面層を有する金属又は合金材料の表面上に、陽極酸化法により多孔質アルミナ皮膜を形成させ、次いで焼成処理を施した後、該多孔質アルミナ

皮膜上に、白金及び/又はパラジウムを熱水処理により担持させてなることを特徴とするメタノール改質用触媒である。

【0007】そして、上記構成における金属又は合金材料として、伝熱管そのものを使用することを好ましい態様とするものである。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムの表面層を有する金属又は合金材料とは、アルミニウム、アルミニウムを含有する合金又はアルミニウムを含有しない合金（鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケルまたはそれらの合金）に予め少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムの表面層を形成させたものをいう。

【0009】アルミニウムを含有しない合金に、少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウムの表面層を形成させる方法としては非水メッキ、圧着、蒸着、溶融メッキ等の公知の方法の中から適宜用いることができる。

【0010】これらのアルミニウム層表面上に陽極酸化法により多孔質アルミナ層を形成させる。この陽極酸化法の技術は公知であり、処理液として、例えばクロム酸、臭酸、硫酸等の水溶液が使用できる。本発明において陽極酸化の処理液温度を常温～ 50°C 、特に $30\sim40^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。一方 50°C を越えると表面皮膜の溶解が激しく、経済的ではない。

【0011】この陽極酸化法により形成された多孔質アルミナ層はペーマイトを主とする無定形のアルミナであり、焼成処理によりニアーアルミナを形成させる。本発明における焼成処理の条件としては空気中で $300\sim500^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $350\sim400^{\circ}\text{C}$ ）、数時間処理する。

【0012】上記の如く、金属又は合金材料の表面上に形成された多孔質アルミナ皮膜上に白金及び/又はパラジウムを熱水処理により担持させるとは、アルミナ皮膜の比表面積を増大させる処理とメタノール改質における触媒活性を有する白金及び/又はパラジウムを担持せしめる処理とを同時に処理することであり、所定のpH、液濃度、温度条件の白金及び/又はパラジウムの塩化物又はアルミニ錯体の水溶液中に、上記方法で得た多孔質アルミナ皮膜が形成された金属又は合金材料を浸漬し、乾燥、焼成しさらに還元することにより該皮膜上に白金及び/又はパラジウムを担持する。熱水処理における水溶液のpHについてはアルカリ溶液を用いて7以上特に9～12とすることが好ましく、温度については30～100°C特に60～85°Cとすることが好ましい。

【0013】なお本発明でいう水素含有ガスとは、水素を50%以上、一酸化炭素を35%以下含有するガスである。また本発明のメタノール改質用触媒を用いてのメタノール改質方法における反応条件は以下のようである。

【0014】反応温度： $200\sim700^{\circ}\text{C}$ 特に

好ましくは300~600°C

反応圧力: 0~30 kg/cm² G 特に好ましくは0

~15 kg/cm² G

メタノール1モルに対する水の供給モル比: 1.0以下

特に好ましくは3以下

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0016】(実施例1)

○多孔質アルミナ皮膜の形成

100mm×100mm×0.6mm(厚さ)のアルミニウム板(JIS A-1080、アルミニウム純度98.5%)を脱脂洗浄後、5重量%のクロム酸水溶液で、液温40°C、電流密度0.2A/dm²で8時間陽極酸化を行い、約17μmの多孔質アルミナ皮膜を形成させた後、空气中で400°C、3時間焼成処理を行つ *

* た。

【0017】○触媒の調製

上記方法で得られた多孔質アルミナ皮膜が形成されたアルミニウム板を、塩化白金酸水溶液(0.25mg-白金/cc、pH=10、80°C)に浸漬し、2時間熱水処理を行い、乾燥後、400°Cで3時間焼成し、触媒1を調製した。

【0018】塩化白金酸水溶液の代わりに、塩化バラジウム水溶液(0.5mg-バラジウム/cc、pH=10、80°C)を用いた以外は上記方法と同じ方法で触媒2を調製した。

【0019】○触媒の活性評価

上記触媒1、2を反応器に充填し、下記表1に示す条件下触媒活性評価を行い、その結果を表2に示す。

【表1】

表 1

触媒外表面積	70 (cm ²)
反応圧力	大気圧
反応温度	450 (°C)
反応器供給原料	メタノール* 10 (cc/h) メタノール・水混合液** 20 (cc/h)

* 純度: 99%

** H₂ O/CH₃ OH=1.5 (mol/mol)

【表2】

30
表 2

触媒 No	メタノール転化率 (%)	
	メタノール	メタノール・水混合液
1	86	91
2	85	92

【0020】なお、生成ガス組成(mol 1% - ドライペースでH₂、O、CH₄、OHを除外した組成: 以下同じ)※

H₂: 6.4~6.7%

CO₂: 0.1~2%

※は次の通りであった。

(1) メタノール原料

CO: 3.1~3.3%

CH₄: 0.02~2%

【0021】(2) メタノール・水混合液原料

H₂: 6.2~7.0%

CO₂: 2~8%

CO: 2.2~2.8%

CH₄: 0.01~2%

【0022】(実施例2)

○多孔質アルミナ皮膜の形成

15mm×70mm×2mm(厚さ)のSUS304板

に、約30μmの厚さにアルミニウムをメッキし、その

後実施例1と同様に処理を行い、SUS304板上に多孔質アルミナ皮膜を形成させた。

【0023】○触媒の調製

上記方法で得られた多孔質アルミナ皮膜が形成されたSUS304板に、塩化パラジウム水溶液の代りに塩化白金と塩化パラジウムの混合水溶液(0.5mg-白金、0.5mg-パラジウム/cc, pH=11, 70°C)を用いた以外は、触媒2の調製と同様にして触媒3を調製した。

表 3

触媒外表面積	70 (cm ²)
反応圧力	10 (kg/cm ² G)
反応温度	350~450 (°C)
反応器供給原料	メタノール・水混合液* 20 (cc/h)

* H₂O/CH₃OH=1.5 (mol/mol)

【表4】

表 4

反応温度 (°C)	メタノール 転化率 (%)	生成ガス組成 (mol %)			
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
350	85	67	33	0	0
450	95	64	31	3	2

【0025】(実施例3)外径10.5mm、長さ100mのSUS304管の管外壁(外表面積33cm²)に実施例2と同様にして処理を行い多孔質アルミナ皮膜を形成し、実施例2と同様にして触媒4を調製した。

【0026】上記触媒4を反応管として反応管の内側を熱媒で加熱することにより昇温し、熱媒温度を200~400°Cにし、反応管外表面に水素3% (窒素バランス) ガスを供給して還元処理を行った後、熱媒を昇温し、熱媒温度を450°Cに一定にし、反応管外表面に450°Cのメタノールと水の混合蒸気 (H₂O/CH₃OH=1.5 (mol/mol)) を15 (cc/h) の流量で供給した結果、メタノール反応率は97%であった。

【0027】一方同じ触媒外表面積になるように、従来のペレット型触媒を二重管の外側に充填し、内側に熱媒を通すような反応管として同じように反応させた結果、メタノール反応率は90%程度であった。これより、本発明による反応管は伝熱速度が大きいため、メタノール反応率が大きいことがわかった。

【0028】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように本発明による伝熱機能の優れた触媒を用いることによりメタノール皮膜反応においてメタノール又はメタノールと水の混合物から水素を含有するガスが効率よく製造されることがわかった。